

ANTIBACTERIAL GLASS FINE SPHERE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

Publication number: JP2003206139

Publication date: 2003-07-22

Inventor: KOKUBO TADASHI; KAWASHITA MASAKAZU;
MASUDA NORIAKI; SHIBUYA TAKEHIRO

Applicant: NIPPON ELECTRIC GLASS CO; ION KOGAKU
SHINKO ZAIDAN

Classification:

- international: C03B8/02; A01N25/00; A01N55/00; A01N59/06;
A01N59/16; C03B19/10; C03C3/06; C03C12/00;
C03C14/00; C03B8/02; A01N25/00; A01N55/00;
A01N59/06; A01N59/16; C03B19/00; C03C3/06;
C03C12/00; C03C14/00; (IPC1-7): C03B8/02;
A01N25/00; A01N55/00; A01N59/06; A01N59/16;
C03B19/10; C03C3/06; C03C12/00

- European: C03B19/10B9B; C03C14/00F

Application number: JP20020006343 20020115

Priority number(s): JP20020006343 20020115

Report a data error here

Abstract of JP2003206139

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide glass fine spheres having a uniform particle size without a pulverizing stage and a uniform concentration of an antibacterial metal.

SOLUTION: The glass fine spheres containing the antibacterial metal in a glass composition and characterized in that the average particle size has a specific value of 0.05 to 5.0 [μ m] and the standard deviation of particle sizes is in the range of $\leq \pm 0.08$ [μ m] to the specific value can be obtained by mixing a solution containing a hydrolyzable organic silicon compound and water with each other, adding a hydrolyzable metal M compound (wherein M denotes a metal atom whose valence number is smaller than the coordination number when the metal atom is made to be an oxide) to the resultant mixture, then adding an antibacterial metal salt and an alkali catalyst to the resultant mixture to obtain a gelling material and then burning the gelling material.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-206139

(P2003-206139A)

(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 3 B 8/02		C 0 3 B 8/02	N 4 G 0 1 4
			Λ 4 G 0 6 2
			B 4 H 0 1 1
A 0 1 N 25/00	1 0 1	A 0 1 N 25/00	1 0 1
55/00		55/00	Λ
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2002-6343(P2002-6343)
(22)出願日	平成14年1月15日(2002.1.15)
(71)出願人	000232243 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
(71)出願人	591268508 財団法人イオン工学振興財団 京都府京都市左京区吉田河原町14 近畿地 方発明センター内
(72)発明者	小久保 正 京都府長岡京市梅が丘2丁目50番地
(74)代理人	100098969 弁理士 矢野 正行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性ガラス微小球及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】粉砕工程を経ずに粒径の揃ったガラス微小球であって、抗菌性金属濃度の均一なものを提供することにある。

【解決手段】ガラス組成に抗菌性金属を含むガラス微小球であって、その平均粒子径が0.05～5.0 μmの特定値を有し、粒子径の標準偏差がその特定値に対して±0.08 μm以内であることを特徴とし、加水分解性の有機ケイ素化合物を含む溶液と水を混合し、これに加水分解性の金属M化合物（ただし、Mは酸化物となったときにその価数が配位数よりも少ない金属原子を示す）を添加した後、抗菌性金属塩及びアルカリ触媒を添加し、ゲル化した後焼成することによって得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス組成に抗菌性金属を含むガラス微小球であって、その平均粒子径が $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の特定値を有し、粒子径の標準偏差がその特定値に対して $\pm 0.08 \mu\text{m}$ 以内であることを特徴とする抗菌性ガラス微小球。

【請求項2】前記ガラスが $\text{SiO}_2 - \text{M}_x\text{O}_y$ （ただし、Mはその価数が配位数よりも少ない金属原子、XとYはそれぞれMとOの原子比を示す。）系ガラスであって、原子比 $\{M / (\text{抗菌性金属})\} \geq 1$ である請求項1に記載の抗菌性ガラス微小球。

【請求項3】MがAl、抗菌性金属がAgである請求項2に記載の抗菌性ガラス微小球。

【請求項4】モル単位で SiO_2 を1とすると、Al及びAgが Al_2O_3 及び Ag_2O に換算して各々 $0.001 \sim 0.5$ 及び $0.001 \sim 0.1$ 含まれている請求項3に記載の抗菌性ガラス微小球。

【請求項5】加水分解性の有機ケイ素化合物と溶媒と水を混合し、これに加水分解性の金属M化合物（ただし、Mは酸化物となったときにその価数が配位数よりも少ない金属原子を示す）を添加した後、抗菌性金属塩及びアルカリ触媒を添加し、ゲル化した後焼成することを特徴とする抗菌性ガラス微小球の製造方法。

【請求項6】MがAl、抗菌性金属塩の金属がAgである請求項5に記載の抗菌性ガラス微小球の製造方法。

【請求項7】アルカリ触媒がアンモニアである請求項5に記載の抗菌性ガラス微小球の製造方法。

【請求項8】モル単位で有機ケイ素化合物を SiO_2 に換算して1とすると、Al化合物及びAg塩の添加量が Al_2O_3 及び Ag_2O に換算して各々 $0.001 \sim 0.5$ 及び $0.001 \sim 0.1$ である請求項6に記載の抗菌性ガラス微小球の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、抗菌性ガラス微小球及びその製造方法に属する。この発明の抗菌性ガラス微小球は、繊維、建材、プラスチック、塗料、水の殺菌等に好適に利用される。

【0002】

【従来の技術】抗菌性ガラスの製造方法の一つとして、ゾルーゲル法が知られている（特開平9-110463、特開2001-97735等）。ゾルーゲル法は、ガラス形成酸化物の原料としてテトラエチルオルトシリケート、アルミニウムイソプロポキシド等の金属アルコキシド化合物を用い、これを加水分解してゲル体を調製した後、焼成する方法である。

【0003】上記特開平9-110463及び特開2001-97735には、加水分解性の有機ケイ素化合物、加水分解性の金属M化合物（ただし、Mは酸化物となったときにその価数が配位数よりも少ない金属原子を

示す。）、抗菌性金属塩、触媒及び水を含む原料溶液を混合してゲル化させた後、焼成する方法が開示されている。これらの方法によれば、いずれも抗菌性金属がイオン状態でガラス中に存在し、ガラスが着色せず緻密で安定である、抗菌性金属の放出速度が緩やかである等の効果を生じる。

【0004】このうち、特開平9-110463に記載の方法は、酸触媒を添加するものであって、特にバルク体を得ることができる点とバルクの中心から表面に至るまで均一に抗菌性金属イオンを存在させることができる点において優れている。また、特開2001-97735に記載の方法は、アルカリ触媒を添加するものであって、粉碎工程を経ることなくゲルからガラス微粒子が得られる点とガラス微粒子のうち抗菌性能に最も寄与する表面層にのみ抗菌性金属を存在させることができる点において優れている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平9-110463には、粉碎工程を経ずにガラス微粒子を得る方法が開示されていない。また、特開2001-97735の方法では、ガラス微粒子の粒径が不揃いであり、また凝集も起こりやすい。さらに各粒子における抗菌性金属濃度を均一にする方法が開示されていない。それ故、この発明の課題は、粉碎工程を経ずに粒径の揃ったガラス微小球であって、粒子の分散性に優れ、抗菌性金属濃度の均一なものを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】この発明の抗菌性ガラス微小球は、ガラス組成に抗菌性金属を含むガラス微小球であって、その平均粒子径が $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の特定値を有し、粒子径の標準偏差がその特定値に対して $\pm 0.08 \mu\text{m}$ 以内であることを特徴とする。この発明のガラス微小球は、球状であって且つ粒子径の標準偏差が小さいので分散性に優れている。

【0007】この発明の抗菌性ガラス微小球を製造する適切な方法は、加水分解性の有機ケイ素化合物を含む溶液と水を混合し、これに加水分解性の金属M化合物（ただし、Mは酸化物となったときにその価数が配位数よりも少ない金属原子を示す）を添加した後、抗菌性金属塩及びアルカリ触媒を添加し、ゲル化した後焼成することを特徴とする。

【0008】有機ケイ素化合物と金属M化合物とでは金属M化合物の方が加水分解速度が速い。この方法によれば、有機ケイ素化合物と水を混合して反応を開始させた後に、金属M化合物を添加するので、両化合物の反応度合いが一致し、得られるガラスの組成が均一となる。尚、この段階では積極的に触媒を添加することはせず、好ましくは $\text{pH} = 7 \sim 9$ の中性状態が保たれるが、温度を常温より高くすることにより、ある程度加水分解を進行させることができる。

【0009】その後、抗菌性金属塩及びアルカリ触媒を添加する。すると加水分解が促進されて有機ケイ素化合物及び金属M化合物が縮合しゲル化する。このときアルカリ触媒の作用により、触媒添加直後に生成したゲル微粒子の表面が負に帯電し、そのクーロン反発力により微粒子同士の結合が防止され、その結果、後の粉碎工程が不要になる。この点、硝酸等の酸触媒を用い、ゲル化の進行に伴って微粒子同士が結合してバルク体となる特開平9-110463に開示の方法と著しく相違する。

【0010】また、加水分解及び縮合過程で抗菌性金属イオンがゲル中に均一に分散する。ゲル中に含まれる金属Mは、価数nが配位数zよりも少ないので、金属Mの電荷(n^+)で電気的に中和されずに負電荷を帯びた余剰の酸素原子が金属Mの周囲に存在しており、これが抗菌性金属イオンと中和して安定化する。従って焼成後に抗菌性金属をイオンの状態で安定、且つ均一に分散させることができる。次に得られたゲル微粒子を焼成してガラス化することで、ガラス微小球を得ることができる。

【0011】このようにして得られる抗菌性ガラス微小球は、球状体であり、またその粒子径が揃っている。しかも粒子がほとんど凝集しない。抗菌性ガラスは通常、単独では使用されず、繊維、プラスチック等に混合して使用される。そのため、粒子に凝集体が存在していると、繊維、プラスチック等に混合した際、均一に分散させることが難しく、繊維、プラスチック等内で抗菌性ガラスの濃度が不均一となる可能性がある。そうすると、抗菌製品において抗菌性能のバラツキを生じる可能性がある。この点、この発明のガラス微小球は凝集しがたく有利である。

【0012】更にまた、抗菌性金属がイオン状態で分散しているので、ガラスが着色することがない。そして、ガラス表面から抗菌性金属イオンが放出され消費されても、粒子内部の抗菌性金属がイオン状態で表面に向かって拡散するので、粒子表面からの抗菌性金属の放出速度は連続的かつ緩やかである。加えて化学耐久性が良好であり、樹脂を変色させることがない。従って、様々な用途に合った抗菌剤設計が可能となる。

【0013】なお、ガラス微小球の表面のみに抗菌性金属が存在していると、粒子内部からの拡散が期待できない。そのため、初期の抗菌性能は問題ないが、抗菌持続性に劣ると考えられる。また表面のみに抗菌性金属が存在していると、樹脂を変色させやすい。つまり抗菌ガラスの繊維、プラスチック等への混合は、通常200～300℃の温度で行う。その際、化学耐久性が低いと、抗菌性金属イオンが過剰に溶出する可能性がある。溶出した抗菌性金属イオンは容易に樹脂中で茶褐色のコロイドに還元され、樹脂変色の原因となるからである。

【0014】

【発明の実施の形態】有機ケイ素化合物としては、加水分解性を有するものであれば特に制限はなく、例えばテトラエトキシシラン(TEOS)等のケイ素のアルコキシドを使用することができる。金属M化合物としては、加水分解性を有するとともに、金属Mが酸化物となったときにその価数が配位数よりも少ないものであれば特に制限はなく、例えばアルミニウムトリイソプロポキシド($Al(OPr)_3$)等のアルミニウムアルコキシドが使用できる。抗菌性金属塩としては、硝酸銀($AgNO_3$)等が使用可能である。金属Mと抗菌性金属の好適な組み合わせは、MがAl、抗菌性金属がAgである。また、アルカリ触媒としては、アンモニア(NH_3)がガラス中に残らないことの故に好適である。溶媒としてはアルコール等の有機溶媒が使用できる。特にエタノール、メタノール等の低級アルコールが好適である。原料の好ましい配合比は、モル単位で有機ケイ素化合物を SiO_2 に換算して1とするとき、Al化合物及びAg塩の添加量が Al_2O_3 及び Ag_2O に換算して各々0.001～0.5及び0.001～0.1である

【0015】

【実施例】[実施例1～4]以下、実施例に基づいて本発明を説明する。なお表1に各実施例のガラス組成を示している。

【0016】(1)試料の調整

①テトラエトキシシラン(TEOS)の予備加水分解
まず、恒温槽中で50℃に保持したテフロン(登録商標)製容器に溶媒としてエタノール60ml、蒸留水1.5gを入れた。その中に、TEOSを4.3g加え、密閉状態で10時間攪拌した。

【0017】② $SiO_2-Al_2O_3$ 予備骨格反応

①で作製した反応液に、アルミニウムトリイソプロポキシド($Al(OPr)_3$)0.03～0.25g加え、さらに5時間攪拌した。

③抗菌性金属の塩の添加、およびアルカリ触媒による微小球化

上記攪拌終了後、反応温度を室温に下げ、28%アンモニア水11.9～119ml、硝酸銀0.007～0.175gを加え、さらに約24時間攪拌を続けた。その後攪拌をとめ、遠心分離器で固形分と溶媒を分離、溶媒を除去した後、50℃で1日乾燥させ、完全に溶媒を除去した後、1000℃で2時間(昇温100℃/時間)加熱し、平均粒子径が約0.5μmの無色のガラス試料を得た。

【0018】

【表1】

(mol 比 : SiO_2 を 1 にした 場合)

実施例 No.	SiO_2	$\text{AlO}_{1.5}$	$\text{AgO}_{0.5}$
1	1	0.01	0.003
2	1	0.01	0.01
3	1	0.03	0.03
4	1	0.05	0.05

【0019】(2) ガラス中の銀の状態

試料がアモルファス状態かどうかと、ガラス中に銀がイオンとして担持されているかどうかを確認するために、試料の粉末X線回折を測定した。図1に測定結果の代表例として実施例1の回折パターンを示す。図1に見られるように、ガラスのハローパターンのみが観察でき、試料がアモルファス状態であることと、銀がイオンとしてガラス中にとりこまれていることが確認できた。

【0020】(3) ガラスの化学耐久性

① 評価方法

得られたガラスの化学耐久性及びAgの徐放性を評価するために、以下の要領でガラス中から水中へのSi及びAgの溶出量を調べた。まず上記で作製したガラスを0.1g秤取り、それぞれ個別にポリプロピレン製の容器に入れて蒸留水を20ml添加し、容器を37℃の恒温槽に入れた後、回転頻度100rpmで振とうさせた。ガラスを水中に所定期間浸漬後、容器を恒温槽より取り出し、濾過してガラスと溶液とを分別し、同溶液中のSi及びAgの濃度を高周波誘導結合プラズマ発光分析により測定した。Si濃度及びAg濃度の測定結果を各々図2及び図3に示す。

【0021】② 化学耐久性の評価

図2より、各実施例ともSiの溶出量は浸漬時間とともに一定速度で増加したが、浸漬後2週間における溶出量は2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下であった。これは、ガラス中からのSiの溶出量が約0.05%以下であると認められる。従って、化学耐久性が非常に高いことを示している。なお同様にA1の溶出について測定したところ、A1の溶出はほとんど確認できなかった。

【0022】③ Agの徐放性の評価

実施例 No.	MIC 値 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)
1	400
2	400
3	400
4	200

表2に示されるように、作製したサンプルはすべて抗菌性能規格基準である800 $\mu\text{g}/\text{ml}$ をクリアしている。

【0025】(5) ガラスの粒子径と標準偏差

上記実施例1の粒子群を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した。その写真を図4として示す。写真上に直接ノギスを当てて100個の粒子の直径を測定したところ、図5に棒グラフで示すような粒子径分布を有し、平

均粒子径は0.570 μm 、標準偏差は0.042 μm であった。

図3より、各実施例ともAgの溶出量は浸漬時間とともにほぼ一定速度で溶出し、浸漬後2週間におけるAgの溶出量は約1~2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ であった。ガラス中のAg含有量が多くなるにつれて、溶出量が増加することも確認できた。従って、ガラス中のAg含有量の増加に伴って抗菌性能が強くなることが予想される。

【0023】(4) ガラスの抗菌性

① 評価方法

作製したガラスの抗菌性について評価した。評価方法は液体培地希釈法による最小発育阻止濃度(MIC)法を用い、下記の手順で測定した。

1) 菌液の調整

ミューラーヒントン(MHB)液体培地で大腸菌を調整する。(菌液: 1.0~5.0 $\times 10^4$ cfu/ml)

2) 試料の調整

160~180℃で120分以上加熱して滅菌処理する。

3) 試験培地調整

MHB培地に6400 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の試料を添加し、それを基準にして順次に1/2倍希釈を行い、試料培地を調整する。

4) 菌液接種

調整した菌液をそれぞれに希釈された試験培地に接種する。

5) 培養

菌液を接種した試料をウォーターバスに入れ、振とう培養させる。(35℃、24h)

【0024】② 評価

MIC法により作製したサンプルのMIC値を表2に示す。

【表2】

均粒子径は0.570 μm 、標準偏差は0.042 μm であった。

【0026】[比較例1]

(1) 試料の調製

TEOS、アルミニウムトリイソプロポキシド及び硝酸銀について、各々シリカ、アルミナ及び酸化銀に換算して理論的に実施例1と同じ組成が得られるように以下の手順で試料を調製した。TEOS70gにエタノールC

H_5OH 70 ml を溶媒として加えた。別途、水 42 g、硝酸 HNO_3 3.5 g、エタノール 70 ml、硝酸銀 AgNO_3 0.16 g、硝酸アルミニウム 9 水和物 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.35 g を混合して溶液とした。この溶液を前記 TEOS 溶液に加えて 30 分間攪拌しながら加水分解を行い、ゾル溶液を調製した。

【0027】ゾル溶液をプラスチック製の容器に入れて 40°C に放置してゲル化させ、ゲル化後引き続いて 40°C で 1 週間乾燥した。乾燥後、試料を容器から取り出し、ジルコニア製遊星型ボールミルで 24 時間乾式粉碎し、平均粒径を約 $10\mu\text{m}$ とし、粉末となった試料をろつぽに入れて 1000°C で 2 時間焼成した。焼成粉末を水とともにジルコニア製遊星型ボールミルに入れて 72 時間湿式粉碎することによって、ガラス試料を得た。

【0028】(2) 評価

このガラス試料を実施例 1 と同様に SEM にて観察したところ、破砕状で図 6 に示すような粒子径分布を有し、平均粒子径は $0.991\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.238\mu\text{m}$ であった。また、MIC 値は $3200\mu\text{g/ml}$ であった。

【0029】[比較例 2]

(1) 試料の調製

TEOS、アルミニウムトリイソプロポキシド及び硝酸銀について、各々シリカ、アルミナ及び酸化銀に換算して理論的に実施例 1 と同じ組成が得られるように以下の手順で試料を調製した。

【0030】①シリカ微粒子 (Seed) 分散白濁液の作製

まず、テフロン (登録商標) 製容器に溶媒としてエタノール 140 ml、アルカリ触媒としてアンモニア水 28 ml を入れた。加水分解に必要な水については、アンモニア水中の水を使用した。次に Seed 作製のため、TEOS 25 g を重量比で総使用量の 8%、16%、16% の 3 回に分けて加え、その状態で攪拌した。なお TEOS の添加は 1 時間おきに行った。

【0031】②微小球状ガラスの作製

①で作製した白濁液に、TEOS を総使用量 (25 g) の 15% 加え、その後にアルミニウムトリイソプロポキシドを総使用量 (0.22 g) の 25%、硝酸銀を同じ

く総使用量 (0.045 g) の 25% 加え、この一連の操作を 1 時間おきに合計 4 回繰り返した。

【0032】③エージング、乾燥、焼成

上記の作業終了後、さらに約 20 時間攪拌を続け、その後室温で 5 時間、 40°C で 1 日乾燥させ、完全に溶媒を除去した後、 1000°C で 2 時間 (昇温 $100^\circ\text{C}/\text{時間}$) 焼成することによって、ガラス試料を得た。

【0033】(2) 評価

このガラス試料を実施例 1 と同様に SEM にて観察したところ、球状であったが、凝集体が認められた。また図 7 に示すような粒子径分布を有し、平均粒子径は $0.513\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.093\mu\text{m}$ であった。なお、MIC 値は $400\mu\text{g/ml}$ であった。

【0034】

【発明の効果】以上のように、この発明のガラス微小球は、無色且つ緻密で化学的耐久性及び抗菌性金属の徐放性に優れているので、抗菌性が要求される様々な箇所で長期安定的に抗菌力を発揮させることができる。また、粒子径分布の標準偏差が小さいので、各粒子における抗菌性金属の含有量も同等となり、高価な抗菌性金属を有効に利用することができる。しかも粉碎工程を経ないで粒子径が揃ったものであるから、製造コストも低くてすむ。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 のガラス微小球の粉末 X 線回折パターンを示すグラフである。

【図 2】 実施例 1-4 のガラス微小球の水中への Si 溶出量と振とう時間との関係を示すグラフである。

【図 3】 実施例 1-4 のガラス微小球の水中への Ag 溶出量と振とう時間との関係を示すグラフである。

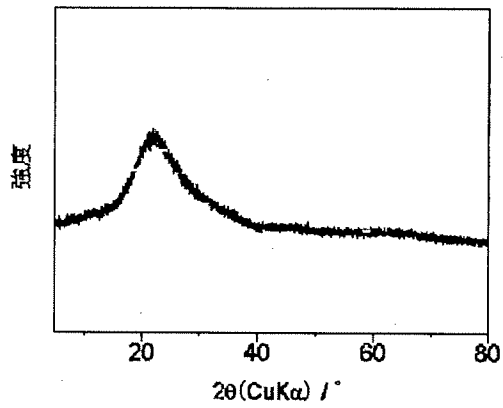
【図 4】 実施例 1 のガラス微小球の走査型電子顕微鏡写真である。

【図 5】 実施例 1 のガラス微小球の粒子径分布を示すグラフである。

【図 6】 比較例 1 のガラス微小球の粒子径分布を示すグラフである。

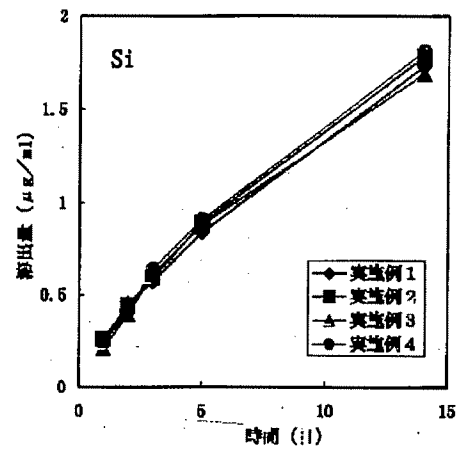
【図 7】 比較例 2 のガラス微小球の粒子径分布を示すグラフである。

【図1】

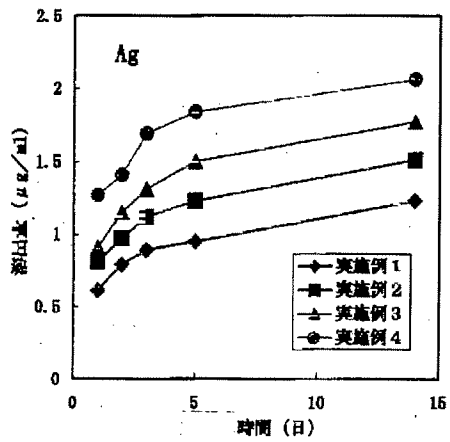


粉末X線回折測定結果
Si / Al / Ag = 1 / 0.01 / 0.003

【図2】



【図3】



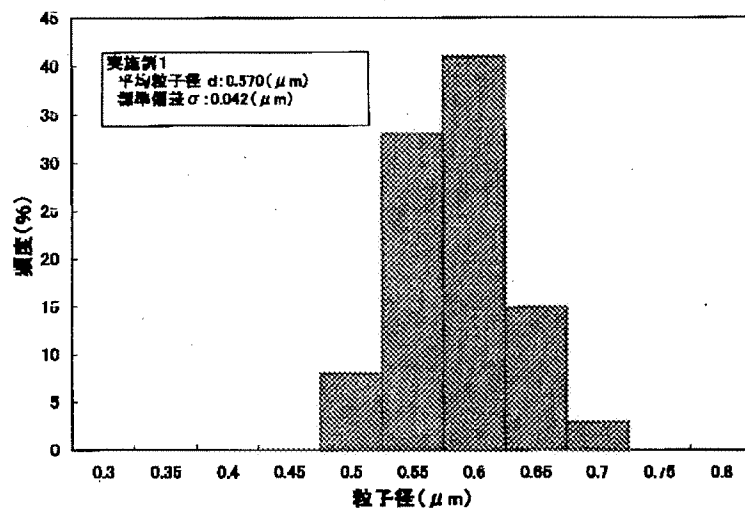
【図4】



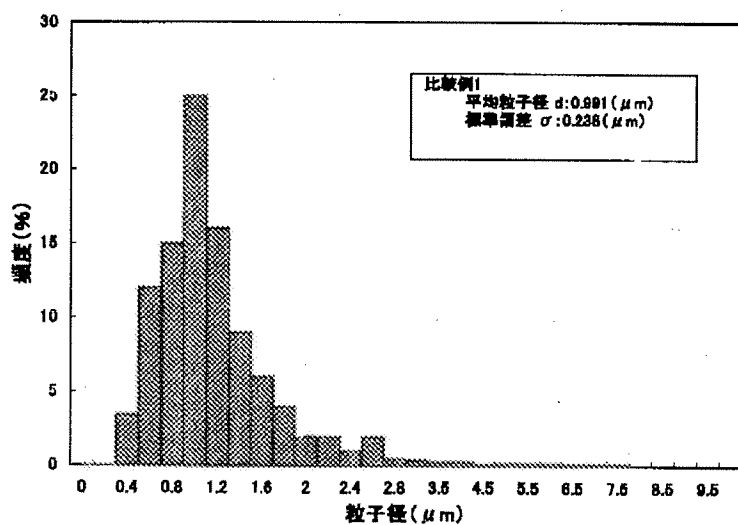
電界放出型走査電子顕微鏡写真

Si / Al / Ag = 1 / 0.01 / 0.003

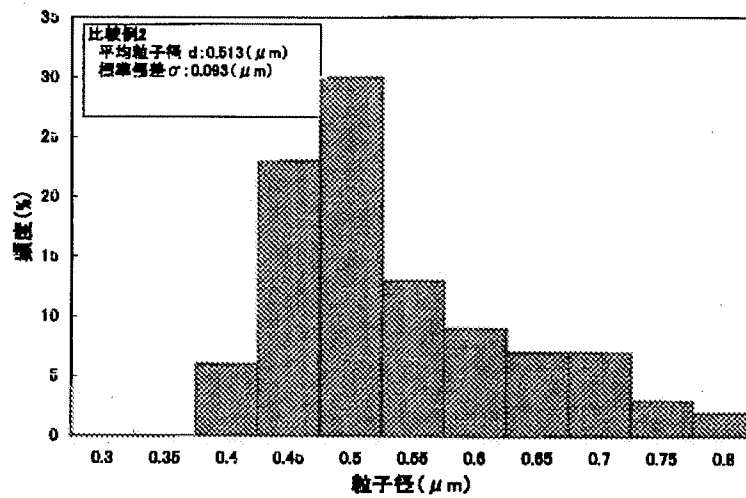
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷		識別記号	F I	(参考)
A 0 1 N	59/06		A 0 1 N 59/06	
	59/16			A
C 0 3 B	19/10		C 0 3 B 19/10	Z
C 0 3 C	3/06		C 0 3 C 3/06	
	12/00			12/00
(72)発明者 川下 将一			Fターム(参考) 4G014 AH02 AH04	
京都府京都市左京区田中門前町13-1 松			4G062 AA10 BB01 DA08 DB02 DC01	
屋レジデンス百万遍310号			DD01 DE01 DF01 EA01 EB01	
(72)発明者 益田 紀彰			EC01 ED01 EE01 EF01 EG01	
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電			FA01 FB01 FC01 FD01 FE01	
気硝子株式会社内			FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01	
(72)発明者 渋谷 武宏			FL01 GA01 GA10 GB01 GC01	
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電			GD01 GE01 HH01 HH03 HH04	
気硝子株式会社内			HH05 HH07 HH09 HH11 HH13	
			HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03	
			JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03	
			KK05 KK07 KK10 MM13 NN34	
			NN40	
			4H011 AA01 BA01 BB18 BC18 DA11	
			DD01 DD05 DD06	